

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR2003/003475

International filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR

Number: 0215115

Filing date: 02 December 2002 (02.12.2002)

Date of receipt at the International Bureau: 11 December 2006 (11.12.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, enclosed in a decorative oval border. The signature reads "Martine PLANCHE".

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISSION DES RÈGLES DATE 69 INPI LYON LIEU 0215115 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> R 02156		REçue à l'INPI [] NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES ESSON Jean-Pierre Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
[] NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
<input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
[] TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE			
[] DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
[] DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue	Avenue Ramboz	
	Code postal et ville	69190	SAINT-FONS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

2 DEC 2005 REMISE DES PIÈCES DATE 69 INPI LYON LIEU 0215115	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
DB 540 W /260899	
6 MANDATAIRE Nom ESSON Prénom Jean-Pierre Cabinet ou Société RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 07406	
Adresse Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62
	Code postal et ville 69192 SAINT FONS CEDEX
N° de téléphone (facultatif) 04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif) 04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Sure», indiquez le nombre de pages jointes	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

**PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A
INSATURATION ETHYLENIQUE**

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

5 Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènesnitriles comme les pentènenitriles.

10 Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

15 Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsenites ou les antimonites.

15 La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

20 Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal de transition , notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

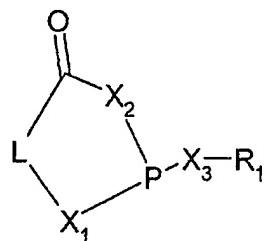
Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

25 Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des pentènenitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux utilisés comme catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en stabilité.

30 Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant une activité améliorée par rapport aux systèmes connus.

35 A cet effet, la présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré répond à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- X₁, X₂ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- X₃ représente une liaison covalente, un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- le radical R₁ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non,
- L représente un radical divalent alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical divalent aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non.

Dans un mode de réalisation préféré, X₁ et X₂ sont différents et représentent indifféremment un atome d'oxygène ou un radical divalent NR₂.

De préférence, les liaisons du radical divalent sont en position ortho dans le cas d'un radical aromatique ou portées par le même carbone ou deux carbones en position alpha l'un par rapport à l'autre dans le cas d'un radical alkyle acyclique ou cyclique.

Par ailleurs, X₃ représente l'oxygène dans un mode de réalisation préféré de l'invention.

En outre, L représente avantageusement :

- * un dérivé de la salicylamide, éventuellement fonctionnalisé au niveau du noyau aromatique, et/ou par formation de l'amide secondaire aliphatique ou aromatique, comme par exemple la salicylanilide ou le napthol AS,
- * un dérivé de l'acide anthranilique, substitué au niveau du noyau aromatique, et/ou par formation de l'amine secondaire aliphatique ou aromatique, comme par exemple l'acide N-phényl anthranilique ou l'acide N-méthyl anthranilique,
- * un acide alpha aminé, plus préférentiellement un dérivé d'acide aminé naturel où l'atome d'azote est monosubstitué par un groupement aliphatique, aromatique, arylsulfonyle ou carbonylé.

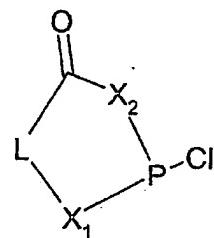
Ces composés peuvent être obtenus par action, en présence d'une base, d'un composé A de formule (II) suivante :

5



avec un dérivé halogénophosphoré, plus particulièrement, chlorophosphoré approprié de formule (III) suivante :

10

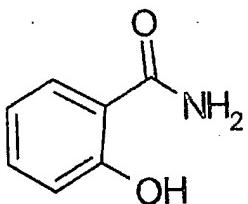


Le dérivé halogénophosphoré peut être obtenu par action de PCl_3 sur un composé de formule (IV) suivante :

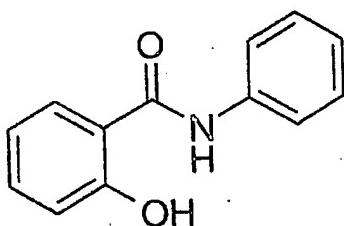
15

De telles structures de formule (IV) préférentielles peuvent correspondre aux composés ci-dessous :

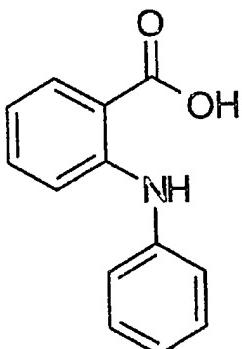
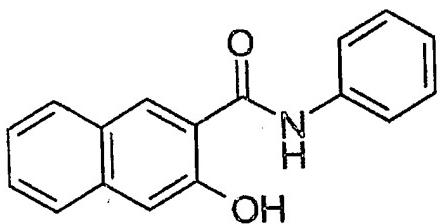
salicylamide



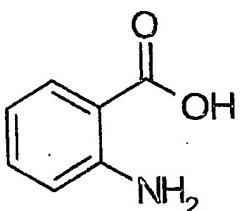
salicylanilide



Naphtol AS



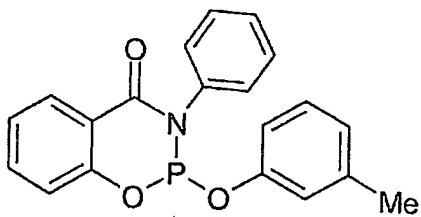
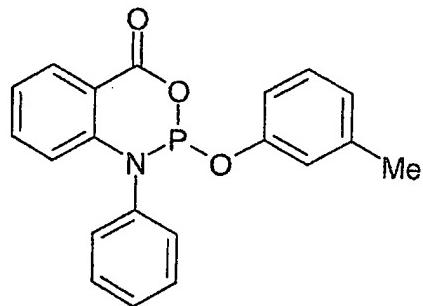
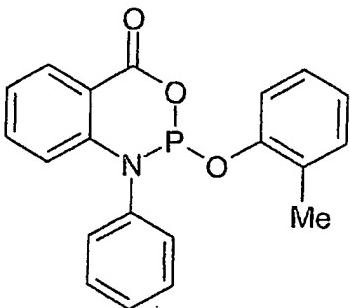
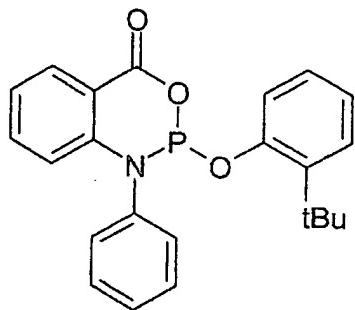
acide anthranilique



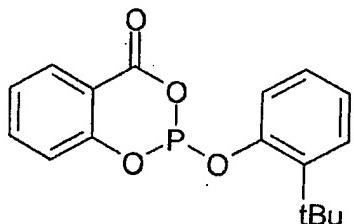
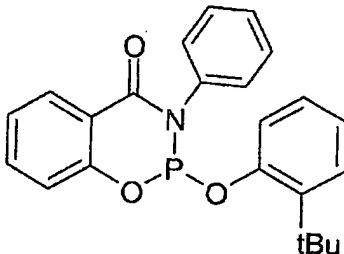
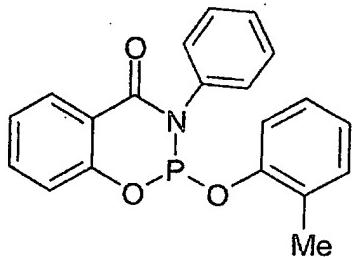
acide N-phenyl anthranilique

Les composés de formule (I) peuvent être obtenus par d'autres procédés notamment quand X3 représente une liaison covalente.

- 5 A titre d'exemples de composés de formule générale I, on peut citer les composés listés ci-dessous (dans les formules suivantes, le symbole Me signifie le radical méthyle, le symbole tBu le radical tertio-butyle) :



5



10

Selon une caractéristique préférée de l'invention, l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure. Parmi ces métaux, le nickel est le métal préféré.

15

Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale (V):



Dans laquelle:

M est un métal de transition

- 5 L_i représente le ligand organophosphoré de formule (I) t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses)

La préparation des complexes organométalliques comprenant les composés de formule (I) peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi avec une solution d'un composé de formule (I).

- 10 Le composé du métal peut être dissout dans un solvant.
Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré 15 d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit *in situ*.

- Les complexes organométalliques comprenant les composés de formule (I) peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines ou l'hydrocyanation de composés insaturés comprenant par exemple une fonction nitrile.

Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

- 25 On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium K₄[Ni(CN)₄], le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel (appelé également Ni(cod)₂) et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis (triphenyl phosphine) nickel zéro.

- 30 - les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, 35 on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer

comme exemples non limitatifs les borohydrides comme le BH₄Na, le BH₄K, la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

5 Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, 10 l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

15 Les pentènenitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentènenitriles linéaires 20 des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au composé de formule (I) seul ou dissout dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système 25 catalytique "in situ" par simple addition composé de formule (I) et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyaner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à 30 hydrocyaner ou isomériser comprise entre 10⁻⁴ et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

La quantité de composé de formule (I) utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

35 Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible

à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et 5 de préférence de 30°C à 120°C. Elle peut être réalisée en milieu monophasique ou biphasique.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

10 Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inert (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le composé à hydrocyaner, les 15 composés de formule (I), le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est 20 terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et consiste à utiliser un 25 système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction d'hydrocyanation en 30 dinitriles des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, 35 provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

5 Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

10 Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogenoalkylsulfonates, perhalogenoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et phosphates.

15 A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iодure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluorométhylacétate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

20 On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.

25 On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

30 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

35 Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, ou in-situ par exemple par addition au milieu réactionnel des différents composants du système catalytique..

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins un composé de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaroronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

Il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins un composé de formule (I) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 180°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être soit déjà présent dans le milieu soit préparé selon les modes de préparation déjà décrits ci-dessus.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système

catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape 5 d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans les exemples les abréviations utilisées ont les significations indiquées ci-dessous.

cod : 1,5-cyclooctadiène.

10 eq : équivalent.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

3+4PN : 3PN + 4PN.

TT (Y) : taux de transformation du produit à hydrocyaner Y correspondant au rapport du nombre 15 de moles transformées de Y sur le nombre de moles initiales de Y.

Linéarité (L) : rapport du nombre de moles d'adiponitrile (AdN) formées au nombre de moles de dinitriles formées (somme des moles de AdN, éthylsuccinique dinitrile(ESN) et méthylglutaronitrile (MGN)).

CPG : chromatographie phase gazeuse.

20 ml : millilitre.

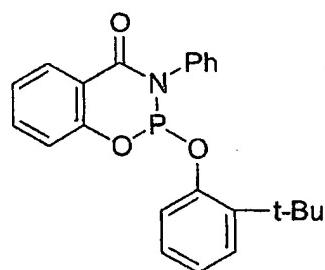
mol : mole.

mmol : millimole.

Ph : phényle.

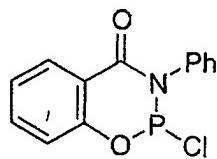
Exemple 1 : Synthèse d'un ligand A de formule suivante

25



Pour la préparation du ligand A, on utilise comme matières premières l'ortho t-butyl phénol et une phosphochloridite dont le procédé de préparation est décrit dans un article de Sabirova, R.A. ;

30 Nesterov, L.V. ; Arbuzov, A.E. publié dans *Zh. Obshch. Khim.* 1967, 37, 732-4 et de formule suivante :

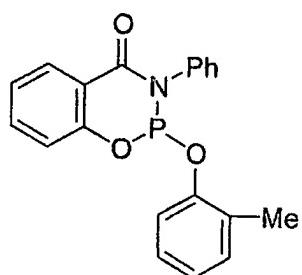


Le mode opératoire de préparation du ligand A est le suivant :

- Sous argon, dans un ballon de 100 ml sont dissous 1.1 g de la phosphorochloridite de formule ci-dessus dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre et 10 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à -10°C. Une solution de 600 mg d'ortho t-butyl phénol et de 0.85 ml de triéthylamine dans 2 ml de tétrahydrofurane anhydre est chargée dans l'ampoule de coulée et introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à -10°C : un précipité blanc se forme. La suspension est agitée vigoureusement 18h à 25°C puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire à 1.25 g de produit brut sous forme d'une huile translucide épaisse. L'analyse RMN confirme l'identité du produit obtenu correspondant à la formule ci-dessus.

15

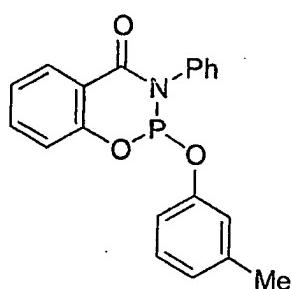
Exemple 2 : Synthèse d'un ligand B de formule suivante



- Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand A, en utilisant de l'ortho crésol : 1.67 g de la phosphorochloridite et 0.65 g d'ortho crésol conduisent dans ces conditions à 20 1.27 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

25

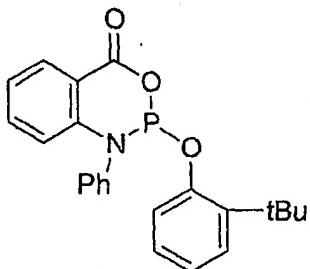
Exemple 3 : Synthèse d'un ligand C de formule suivante



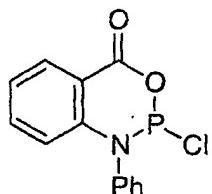
Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand A, en utilisant du meta crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g de meta crésol conduisent dans ces conditions à 1.57 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

.5

Exemple 4 : Synthèse d'un ligand D de formule suivante



- 10 Ce ligand est obtenu par réaction de l'ortho t-butyl phénol avec une phosphorochloridite de formule suivante :



- 15 Cette phosphorochloridite est préparée selon le mode opératoire suivant :
Sous argon, dans un ballon de 100 ml, on ajoute 15 ml de PCl_3 à 10.7 g d'acide N-phényl anthranilique, puis 20 ml de toluène anhydre. L'épaisse suspension ainsi obtenue est agitée pendant 1h à 25°C, puis amenée progressivement à 60°C, et finalement au reflux pendant 3h. La solution ainsi obtenue est refroidie à température ambiante, filtrée sous atmosphère inerte et
20 concentrée sous pression réduite. On obtient un solide rouge qui est purifié par trituration dans du pentane puis filtration sous atmosphère inerte. On récupère 12.5 g d'un solide rouge de pureté environ 85%.

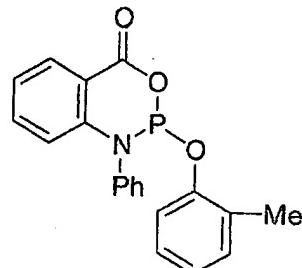
Le mode opératoire de préparation du ligand D est le suivant :

- 25 Sous argon, dans un ballon de 100 ml sont dissous 1.1 g de la phosphorochloridite de formule ci-dessus dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre et 10 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à -10°C. Une solution de 600 mg d'ortho t-butyl phénol et de 0.85 ml de triéthylamine dans 2 ml de tétrahydrofurane anhydre est chargée dans l'ampoule de coulée et introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à -10°C : la solution initialement rouge se décolore, et un précipité
30 jaune se forme. La suspension est agitée vigoureusement 18h à 25°C puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite

pour conduire à 1.3 g de produit brut sous forme d'une huile translucide épaisse. L'analyse RMN confirme l'identité du produit obtenu correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 5 : Synthèse d'un ligand E de formule suivante

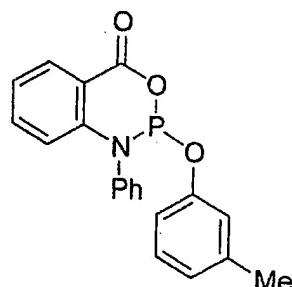
5



Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand D, en utilisant de l'ortho
crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g d'ortho crésol conduisent dans ces conditions à
10 1.56 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 6 : Synthèse d'un ligand F de formule suivante

15



Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand D, en utilisant du meta
crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g de meta crésol conduisent dans ces conditions à
1.57 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

20

Exemple 7: Hydrocyanation du 3-pentènenitrile (3PN) en adiponitrile (AdN).

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement

25

- le ligand (2,5 eq),
- 1.21 g (15 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre,
- 138 mg (0,5 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)₂ et
- 68 mg (0,5 mmol ; 1 eq) de chlorure de zinc(II).

Le mélange est porté, sous agitation, à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est refroidi à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

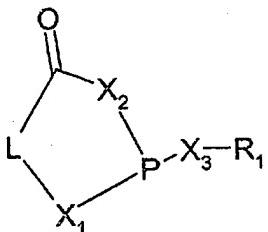
5

Dans ces conditions, on obtient les résultats suivants :

Ligand	TT(3PN)	Linéarité
A	36%	44%
B	12%	34%
C	24%	74%
D	32%	53%
E	10%	72%
F	8%	69%

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré répond à la formule générale (I) ci-dessous :



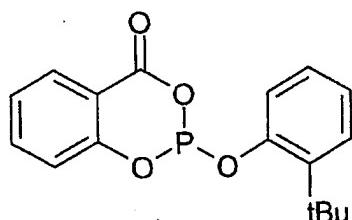
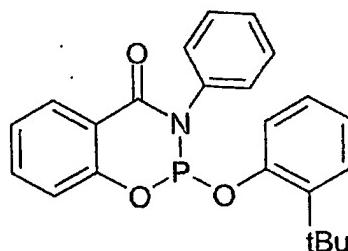
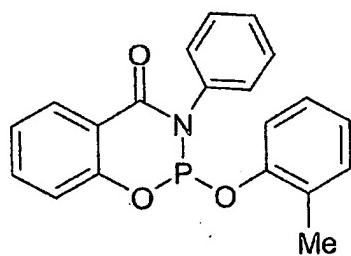
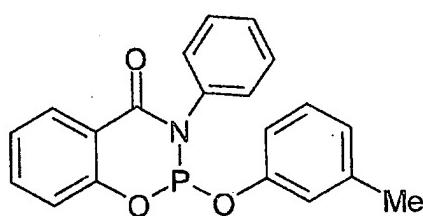
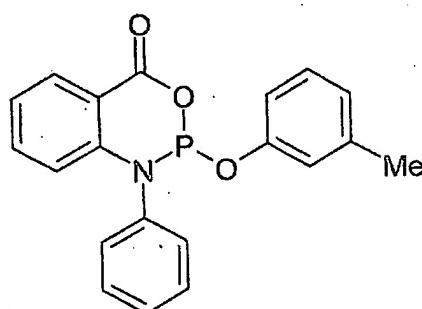
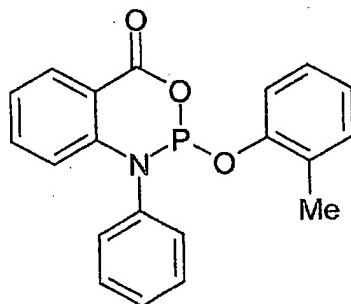
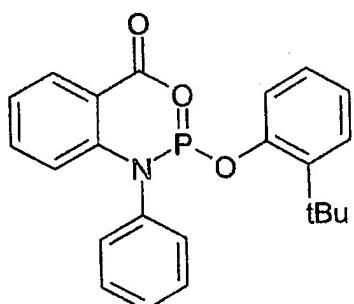
10

dans laquelle :

- X1, X2 identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- X3 représente une liaison covalente, un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- le radical R₁ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non,
- L représente un radical divalent alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical divalent aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X1 et X2 sont différents et représentent indifféremment un atome d'oxygène ou un radical divalent NR₂.
- 30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que X3 représente un atome d'oxygène.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que L représente un radical divalent aromatique ou cyclique dont les liaisons sont en position ortho ou un radical alkyle dont les liaisons sont portés par le même carbone.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés de formule générale (I) sont choisis dans le groupe comprenant les composés de formules suivantes :



6. Procédé selon l'une des revendication précédentes, caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

5

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.

10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (V):

$$M [L_f]^t \quad (V)$$

Dans laquelle:

M est un métal de transition.

L_f représente le ligand organophosphoré de formule (I)

15 t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses).

20

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :

les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium K₄ [(Ni(CN)₄], le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le

25 bis(cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphénylphosphine) nickel zéro ;

les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

30

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyaner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de composés de formule (I) ou formule (II) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500.
- 5
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 10
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins un composé de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
- 15
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
- 20
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.
- 25
17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 30
18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogenoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et phosphates.
- 35
19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iодure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le

trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluorométhylacétate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euroium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges, les composés organométalliques.

- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.
- 10 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins un composé de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition.
- 15 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaroronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.
- 20 23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 25 24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins un composé organophosphoré de formule (I).



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	R 02156
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0215115
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE	
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 Saint Fons	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom GALLAND	
Prénoms Jean-Christophe	
Adresse	Rue 145 Cours du Docteur Long
	Code postal et ville F-69003 LYON
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>	
Nom DIDILLON	
Prénoms Blaise	
Adresse	Rue 11 impasse des Glycines
	Code postal et ville 69340 FRANCHEVILLE
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>	
Nom MARION	
Prénoms Philippe	
Adresse	Rue 140, Route du Buye
	Code postal et ville 69390 VERNaison
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre 29-11-2002	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	R 02156		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0215115.		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 Saint Fons			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom BOURGEOIS			
Prénoms Damien			
Adresse	Rue	63 rue de la Part Dieu	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
ESSON Jean-Pierre 29-11-2002			